

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2005 年 8 月 4 日 (04.08.2005)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2005/071397 A1

- (51) 国際特許分類: G01N 30/48, 30/88 (74) 代理人: 鈴木 俊一郎 (SUZUKI, Shunichiro); 〒1410031 東京都品川区西五反田七丁目 1 3 番 6 号 五反田山崎ビル 6 階 鈴木国際特許事務所 Tokyo (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2004/019230 (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (22) 国際出願日: 2004 年 12 月 22 日 (22.12.2004) (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願 2003-425664  
2003 年 12 月 22 日 (22.12.2003) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 昭和電工株式会社 (SHOWA DENKO K.K.) [JP/JP]; 〒1058518 東京都港区芝大門一丁目 1 3 番 9 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 藤本 悦男 (FUJIMOTO, Etsuo) [JP/JP]; 〒2100867 神奈川県川崎市川崎区扇町 5 番 1 号 昭和電工株式会社 研究開発センター内 Kanagawa (JP). 篠田 晶子 (SHINODA, Akiko) [JP/JP]; 〒2100867 神奈川県川崎市川崎区扇町 5 番 1 号 昭和電工株式会社内 Kanagawa (JP). 森川 宏平 (MORIKAWA, Kohei) [JP/JP]; 〒2100867 神奈川県川崎市川崎区扇町 5 番 1 号 昭和電工株式会社内 Kanagawa (JP).
- 添付公開書類:  
— 国際調査報告書  
— 請求の範囲の補正の期限前の公開であり、補正書受領の際には再公開される。
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: GRANULAR POLYSACCHARIDE POLYMER HAVING PHTHALOCYANINE SKELETON BONDED THERETO

(54) 発明の名称: フタロシアニン骨格が結合した多糖類粒状ポリマー

(57) Abstract: A granular polysaccharide polymer having phthalocyanine bonded thereto which is a crosslinked polymer consisting of phthalocyanine skeleton covalently bonded to crosslinked grain-type porous chitosan. By using it as an adsorbent, an organic polycyclic substance contained in a solution can be selectively adsorbed, desorbed or removed. The polysaccharide polymer having phthalocyanine bonded thereto as described above is excellent in the ability to adsorb organic polycyclic substances and the ability to desorb the adsorbed organic polycyclic substances. Therefore, the crosslinked polymer as described above is useful particularly in selectively adsorbing, desorbing, concentrating and separating organic polycyclic substances such as mutagens occurring in a trace amount in the environment, foods, tasty products, biological samples and so on. Thus, it is widely usable in qualitatively analyzing, quantifying or removing these mutagens.

(57) 要約: 本発明のフタロシアニンが結合した多糖類粒状ポリマーは、架橋処理後の粒状多孔質キトサンにフタロシアニン骨格を共有結合させてなる架橋ポリマーである。これを吸着剤として使用することにより溶液中に混在する多環系有機物質を選択的に吸着、脱着あるいは分離することができる。本発明のフタロシアニンが結合した多糖類粒状ポリマーは、多環系有機物質に対する吸着能に優れるとともに、吸着した多環系有機物質の脱着能にも優れている。したがって、本発明の架橋ポリマーは、環境、食品、嗜好品、生体サンプルなどの中に微量に存在する多環系有機物質、たとえば変異原性物質の選択的な吸着、脱着濃縮、分離に特に有用であり、変異原性物質の定性、定量あるいはその除去に広く利用することができる。

WO 2005/071397 A1

## 明 細 書

### フタロシアニン骨格が結合した多糖類粒状ポリマー 技術分野

- [0001] 本発明は、環境、食品などに微量に混在する多環系有機物質の除去・分析に有用なフタロシアニン骨格が結合した多糖類粒状ポリマーに関する。さらには、本発明は、フタロシアニン骨格が結合した多糖類粒状ポリマーを吸着剤として用いることにより、溶液中に混在する多環系有機物質、特に変異原性物質を選択的に吸着、脱着あるいは分離する方法ならびにそれに使用する用具に関するものである。

### 背景技術

- [0002] 近年、環境、食品などに微量に混在する変異原性物質は、ガンによる死亡率の増加とともに注目されている。このためこれらの物質の除去技術ならびにその分析技術の開発は極めて重要な課題となっている。このような変異原性物質の選択的な吸着除去ならびに脱着濃縮に有用な処理法として、たとえば特許文献1、特許文献2に記載の方法が知られている。これらの方法は、セファロースのような多糖類、紙、木綿などのセルロースおよび羊毛、絹、ナイロンなどのポリアミドのような天然高分子または有機材料にフタロシアニン骨格を化学結合させたものを吸着剤として用いるものである。
- [0003] また、特許文献3、非特許文献1にはキトサンにフタロシアニン骨格を結合させた吸着剤が開示されている。これらの方法で使用されているキトサンは、粉末、フレーク、あるいは繊維状であり、かつ多孔質ではない。すなわち表面積が小さいため吸着速度が遅いという欠点があった。
- 特許文献4、特許文献5にはイオン交換樹脂にフタロシアニン骨格を担持した系が開示されているが、これらはpHの変動を受けやすいという欠点があった。
- [0004] さらに特許文献6、特許文献7には、シリカ、ガラスビーズなどの無機担体にフタロシアニン骨格を担持させた系が開示されている。その担体が無機基材であるためにフタロシアニンの保持力、有機化合物の吸着力が弱いという欠点があった。

今後、除去処理などの対象とすべき化学物質の種類の増加や、より希薄な濃度で

存在する化学物質の検出への対応を求められることが予想され、処理条件の多様化や処理速度の向上が望まれている。

特許文献1:特公昭61-13481号公報

特許文献2:特公昭62-1540号公報

特許文献3:特開平03-72501号公報

特許文献4:特公昭64-7817号公報

特許文献5:特公平4-698号公報

特許文献6:特公平6-15036号公報

特許文献7:特開平4-148860号公報

非特許文献1:ウォーター リサーチ、29(1)p. 101〜105(1995)

## 発明の開示

### 発明が解決しようとする課題

- [0005] 本発明は、フタロシアニン骨格が結合した多糖類粒状ポリマーおよびその製造方法を提供することを課題の一つとする。さらに本発明の架橋性多糖類粒状ポリマーを用いることにより、多環系有機物質の吸着速度が速く、またpHなどの影響を受けにくく、しかも担持されたフタロシアニン骨格が脱離しにくい分離剤を提供することを課題の一つとする。これらの分離剤を多環系有機物質の濃縮、分離、精製方法に応用することを課題の一つとする。より具体的には、分析の前処理剤、液体クロマトグラフィー用のカラム充填剤、吸着剤として使用することができることを提案する。

### 課題を解決するための手段

- [0006] 本発明者らはこれらの課題を解決するために検討を進めた結果、特定の多糖類粒状ポリマーを担体としてフタロシアニン骨格を結合させる系が性能の高い吸着・分離剤を与えることを見出し、本発明を完成した。

すなわち、本発明は下記の項目からなる。

- [1] 多孔質の多糖類粒状ポリマーにフタロシアニン骨格が結合した多糖類粒状ポリマー。
- [2] 多糖類粒状ポリマーの粒子径が $1\mu\text{m}$ 〜 $2\text{mm}$ であることを特徴とする[1]に記載のフタロシアニン骨格が結合した多糖類粒状ポリマー。

- [3] 多糖類粒状ポリマーが架橋されていることを特徴とする[1]または[2]に記載のフタロシアニン骨格が結合した多糖類粒状ポリマー。
- [4] 多糖類粒状ポリマーが、粒状多孔質キトサンまたは粒状多孔質キチンであることを特徴とする[1]～[3]に記載のフタロシアニン骨格が結合した多糖類粒状ポリマー。
- [5] 多糖類粒状ポリマーのBET表面積が $10\text{m}^2/\text{g}$ 以上であることを特徴とする[1]～[4]のいずれかに記載のフタロシアニン骨格が結合した多糖類粒状ポリマー。
- [6] フタロシアニン骨格の結合した量が、多糖類粒状ポリマー1gあたり $5\mu$ モル～1ミリモルであることを特徴とする[1]～[5]のいずれかに記載のフタロシアニン骨格が結合した多糖類粒状ポリマー。
- [7] フタロシアニン骨格と多糖類粒状ポリマーとが共有結合を介して結合していることを特徴とする[1]～[6]のいずれかに記載のフタロシアニン骨格が結合した多糖類粒状ポリマー。
- [8] フタロシアニン骨格と多糖類粒状ポリマーとが、多糖類粒状ポリマーの水酸基および／またはアミノ基を利用した共有結合を介して結合していることを特徴とする[7]に記載のフタロシアニン骨格が結合した多糖類粒状ポリマー。
- [9] フタロシアニン骨格と多糖類粒状ポリマーとが、多糖類粒状ポリマーの水酸基および／またはアミノ基と、それらの基に対する反応活性基を有するフタロシアニン反応染料の該反応活性基との反応を利用した共有結合を介して結合していることを特徴とする[8]に記載のフタロシアニン骨格が結合した多糖類粒状ポリマー。
- [10] 前記のフタロシアニン反応染料の反応活性基が、ジハロゲノトリアジン、モノハロゲノトリアジン、トリハロゲノピリミジン、スルファトエチルスルホン、ジハロゲノキノキサリン、ジハロゲノピリダジノン、ジハロフタラジン、スルファトエチルスルホンアミド、モノまたはジハロゲノピリミジン、アクリルアミド、ビニルスルホン、ジハロゲノベンゾチアゾール、メチロールアミン、酸クロライドから選ばれる少なくともひとつの反応基であることを特徴とする[9]に記載のフタロシアニン骨格が結合した多糖類粒状ポリマー。
- [11] 前記反応活性基が、2価の基を介してフタロシアニン核と結合しているフタロシアニン反応染料であることを特徴とする[10]に記載のフタロシアニン骨格が結合した多糖類粒状ポリマー。

[12] 多糖類粒状ポリマーの水酸基および／またはアミノ基とフタロシアニン反応染料の反応活性基とを反応させることを特徴とする[1]～[11]のいずれかに記載のフタロシアニン骨格が結合した多糖類粒状ポリマーの製造方法。

[13] 前記のフタロシアニン反応染料の反応活性基が、ジハロゲノトリアジン、モノハロゲノトリアジン、トリハロゲノピリミジン、スルファトエチルスルホン、ジハロゲノキノキサリン、ジハロゲノピリダジノン、ジハロフタラジン、スルファトエチルスルホンアミド、モノまたはジハロゲノピリミジン、アクリルアミド、ビニルスルホン、ジハロゲノベンゾチアゾール、メチロールアミン、酸クロライドから選ばれる少なくともひとつの反応基であることを特徴とする[12]に記載のフタロシアニン骨格が結合した多糖類粒状ポリマーの製造方法。

[14] [1]～[11]のいずれかに記載のフタロシアニン骨格が結合した多糖類粒状ポリマーを用いることを特徴とする、多環系有機物質の濃縮、精製または分離するためのフタロシアニン骨格が結合した多糖類粒状ポリマー。

[15] [1]～[11]のいずれかに記載のフタロシアニン骨格が結合した多糖類粒状ポリマーを用いて形成されていることを特徴とする化合物分離用具。

[16] 前記化合物分離用具が、カラム、カートリッジ、ディスク、フィルター、プレートまたはキャピラリーである[15]に記載の化合物分離用具。

[17] 多環系有機物質の濃縮、精製または分離に用いることを特徴とする[15]または[16]に記載の化合物分離用具。

[18] 前記多環系有機物質が、2個以上の環を有する芳香族化合物または複素環化合物より選ばれる1種または2種以上の化合物であることを特徴とする[17]に記載の化合物分離用具。

[19] [1]～[11]のいずれかに記載のフタロシアニン骨格が結合した多糖類粒状ポリマーへ多環系有機物質を吸着させた後、吸着した多環系有機物質を脱着することを特徴とする多環系有機物質の濃縮方法。

[20] 多環系有機物質を含む気体中または液体中で、[1]～[11]のいずれかに記載のフタロシアニン骨格が結合した多糖類粒状ポリマーへ該多環系有機物質を吸着させた後、吸着した多環系有機物質を溶媒で溶出して脱着することを特徴とする[19]に

記載の多環系有機物質の濃縮方法。

[21] 前記多環系有機物質が、2個以上の環を有する芳香族化合物または複素環化合物より選ばれる1種または2種以上の化合物であることを特徴とする[19]または[20]に記載の多環系有機物質の濃縮方法。

[22] [1]～[11]のいずれかに記載のフタロシアニン骨格が結合した多糖類粒状ポリマーへ多環系有機物質を吸着させた後、吸着した多環系有機物質を脱着することを特徴とする多環系有機物質の分離方法。

[23] 多環系有機物質を含む気体中または液体中で、[1]～[11]のいずれかに記載のフタロシアニン骨格が結合した多糖類粒状ポリマーへ該多環系有機物質を吸着させた後、吸着した多環系有機物質を溶媒で溶出して脱着することを特徴とする[22]に記載の多環系有機物質の分離方法。

[24] 前記多環系有機物質が、2個以上の環を有する芳香族化合物または複素環化合物より選ばれる1種または2種以上の化合物であることを特徴とする[22]または[23]に記載の多環系有機物質の分離方法。

### 発明の効果

[0007] 本発明のフタロシアニンが結合した多糖類粒状ポリマーは、多糖類の種類、組成、架橋条件などを適宜調整することにより、架橋度、多孔性も含め、所望する特性を備える多孔質多糖類粒状ポリマーを得ることができる。本発明に係るフタロシアニン結合多糖類粒状ポリマーは、pHなどの影響を受けにくく、機械的強度に優れ、各種の物質に対する吸着性能が高い分離剤を与える。さらに本発明によって得られるフタロシアニンが結合した多糖類粒状ポリマーは、特に多環系有機物質に対する吸着能に優れるとともに、吸着した多環系有機物質の脱着能にも優れている。しかも担持されたフタロシアニン骨格が脱離しにくい分離剤を与える。

### 発明を実施するための最良の形態

[0008] 本発明に用いる「多糖類粒状ポリマー」とは、有機物質に対し親和性のある多糖類またはその誘導体、たとえばセルロース、アガロース、デキストリン、キトサン、キチンなどを原料に用いて調製することができる。特に多孔質であってフタロシアニンの結合量が多く、加工成型性に優れるゲル状素材を与える多糖類またはその誘導体が好ま

しい。この観点からキチンまたはキトサンを原料に用いた粒状多孔質キトサンまたは粒状多孔質再生キチンが望ましい。

- [0009] キチンとは、えび、かになどの甲殻類の外皮の構成成分であり、その化学構造はN-アセチル-D-グルコサミンを基本単位とする $\beta$ -(1-4)縮合の多糖類である。また、キトサンとは、キチンをある濃度範囲のアルカリ溶液、たとえば水酸化ナトリウム水溶液とともに加熱し、加水分解して得られる物質である。その化学構造はD-グルコサミンを基本単位とする $\beta$ -(1-4)縮合の多糖類である。
- [0010] キチンは極めて結晶性が高くN-アセチルアミノ基の結合が強固なため、そのままでは加工性、成形性が劣る。キチンに比較してキトサンは酢酸、塩酸、りん酸などの希薄な酸水溶液には塩を形成して溶解し、この水溶液をアルカリ溶液に接触させると再び凝固析出する性質がある。しかし単に凝固析出させたものはフレーク状や粉状の不定形となり、しかも多孔質でないためにその表面積は極めて小さい。これまでフタロシアニン骨格を結合させたビーズ状のキチン・キトサン類は知られていなかった。本発明者らはそこで低分子キトサンの高濃度溶液を塩基性溶液中に落下させ凝固させることにより多孔質でかつ粒度が揃った多孔質粒状キトサンを得る方法があることに着目した。
- [0011] 本発明では、多糖類粒状ポリマーとして、たとえば上記の方法で得られるような多孔質粒状キトサンを用いることが好ましい。このような方法で作製されたキトサンの形状はほぼ球状であり、粒子径(粒子の直径)は $1\mu\text{m}$ 〜 $2\text{mm}$ までの範囲で作製することができる。このようにキトサンをビーズ状に成型すればその粒子径を広い範囲で選択できるため、様々な用途に対応させることができる。実際の使用に際しては、 $1\mu\text{m}$ 〜 $1\text{mm}$ の粒子径を持つものが好ましく、 $1\text{mm}$ を超えるような粒子は破碎して使用することも可能である。さらに好ましくは $3$ 〜 $500\mu\text{m}$ の粒子径を持つ粒状キトサンを使用することが望ましい。後述のように粒子が小さく揃っているものは、たとえば液体クロマトグラフィー用カラムの充填剤として好適であり、粒子が大きい場合には気体のような大量の流体を短時間で処理する場合に有用である。また、上記粒子径は、粒子の相対度数すなわち個数百分率から求めた数平均粒子径を表し、シムパテック社製レーザー回折式粒度分布測定装置HELOS&RODOSシステム、またはパーティ

クルサイジングシステムス社製アキュサイザーモデル780/DPS(単一粒子光学検知法)を用いて測定した。

[0012] さらに上記の方法により凝固析出されたキトサンは、架橋剤により架橋することが望ましい。架橋処理しないと再び酸性水溶液中で溶解しやすく、粒子状に成型された意義がうすれる。さらに架橋により、粒子の強度が増す。このような再溶解を防ぐために、架橋剤で架橋処理する方法は種々検討されている。その架橋剤としては、たとえばエチレングリコールジグリシジルエーテル、ジエチレングリコールジグリシジルエーテル、グリセロールトリグリシジルエーテルなどの多官能エポキシド化合物、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、1, 4-フェニレンジイソシアネート、2, 4-トリレンジイソシアネート、ナフタレンジイソシアネート、1, 4-シクロヘキサレンジイソシアネート、4, 4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、イソホロレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネートなどの有機ジイソシアネート化合物を用いることができる。このように酸性水溶液中で溶解しない架橋型のキトサン成型体を製造する方法はこれまでに数多く検討されている。またキトサントイプの粒状ポリマーはアセチル化することにより粒状架橋型再生キチン多孔質体とすることもできる。これらの物質はすでに市販され容易に入手することができる。そうした架橋処理された粒状多孔質キトサン、粒状多孔質再生キチンとして容易に入手できるものに、キトパール(登録商標)(富士紡績株式会社製)を例示できる。そのキトパールはキチン骨格、キトサン骨格を持つタイプなど各種のものがあ、その具体例として、キトパールBW、キトパールSH、キトパールHP、キトパールベーシック、DEAEキトパール、カルボキシル化キトパール、スルホン化キトパール、ブチル化キトパール、フェニル化キトパール、活性化キトパール、キレートキトパールなどが挙げられる。本発明においてそのタイプは特定のものに限定されるものではない。このキトパールは表面積が20-200m<sup>2</sup>/gであり、吸着速度が速く、しかも結合させたフタロシアニン骨格が脱離ににくいという利点がある。またpHの変化に対しても安定である。(3N塩酸または5N水酸化ナトリウムに室温で90日間浸漬しても形状変化なし。カタログ値より)

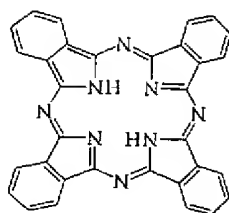
フタロシアニン結合多糖類粒状ポリマーを製造するには、多糖類粒状ポリマーの持っている水酸基および/またはアミノ基に対して、フタロシアニン骨格を有し、かつ、



該水酸基および／またはアミノ基と反応するような反応活性基を有するフタロシアニン系化合物(好ましくはフタロシアニン反応染料)を反応させる。その結果、多糖類粒状ポリマーの水酸基および／またはアミノ基と、該化合物(好ましくはフタロシアニン反応染料)の反応活性基との間の反応により形成される共有結合を介してフタロシアニン骨格を多糖類粒状ポリマー結合させることができる。この製造方法により製造されるフタロシアニン骨格が結合した多糖類粒状ポリマーのうち、フタロシアニン骨格と多糖類粒状ポリマーとが、多糖類粒状ポリマーの水酸基および／またはアミノ基と、それらの基に対する反応活性基を有するフタロシアニン反応染料の反応活性基との反応を利用して形成された共有結合を介して結合している多糖類粒状ポリマーが特に好ましい。

ここに「フタロシアニン骨格」とは、  
次式を核に有する構造をいう。

[0013] [化1]



そのようなフタロシアニン骨格としては、無金属フタロシアニンの他、銅、鉄、ニッケル、コバルト、亜鉛、アルミニウム、バナジウム、マンガン、モリブデンなどの金属を含有するフタロシアニンが挙げられる。

[0014] さらにフタロシアニン骨格を有し、かつ水酸基またはアミノ基と反応する基(反応活性基)を有する化合物の一例として、ジハロゲノトリアジン基を導入したフタロシアニンなどが挙げられる。これは、アミノフタロシアニン化合物とハロゲノトリアジンの反応、またはフタロシアニンスルホン酸クロライドまたはフタロシアニンカルボン酸クロライドとアミノトリアジンの反応によって得ることができる。たとえばフタロシアニンスルホン酸クロライドとして英国特許515637号に記載の方法で製造できる銅フタロシアニンテトラスルホンクロライドと、2-アミノ-4, 6-ジクロロ-1, 3, 5-トリアジンまたは2-メチルアミ

ノ-4, 6-ジクロロ-1, 3, 5-トリアジンとを特公昭34-5436号に記載の方法に従って反応させることにより、ジクロルー1, 3, 5-トリアジニル基を導入したフタロシアニンが得られる。

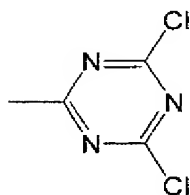
[0015] 本発明において好ましく用いられる、前記反応活性基を有するフタロシアニン化合物は、染料工業においてよく知られているフタロシアニン反応染料を使用するのが有利である。ここで反応染料とは、「繊維と共有結合を形成しうる活性基を染料分子中に持ち、堅ろうな染色物を与える染料」と定義されている化合物である(編者 大河原信、北尾悌次郎、平嶋恒亮、松岡賢「色素ハンドブック」、1986年3月20日、講談社)。

その反応活性基を有するフタロシアニン化合物であるフタロシアニン反応染料として、たとえば、ジハロゲノトリアジン、モノハロゲノトリアジン、トリハロゲノピリミジン、スルファトエチルスルホン、ジハロゲノキノキサリン、ジハロゲノピリダジノン、ジハロフタラジン、スルファトエチルスルホンアミド、モノまたはジハロゲノピリミジン、アクリルアミド、ビニルスルホン、ジハロゲノベンゾチアゾール、メチロールアミンなどの反応基、またはそれらを部分構造として有する反応基が直接、あるいは2価の基すなわち共有結合のスペーサーを介してフタロシアニン核と結合している染料が挙げられる。

[0016] さらに、反応活性基として具体的には次のような反応基を挙げることができる。

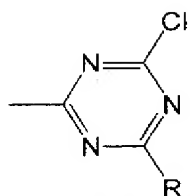
ジハロゲノトリアジン: (ジクロルー1, 3, 5-トリアジニル)

[0017] [化2]



モノハロゲノトリアジン: (モノクロルー1, 3, 5-トリアジニル)

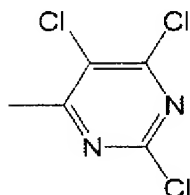
[0018] [化3]



R : 種々の置換基

トリハロゲノピリミジン : (2, 4, 5-トリクロルピリミジニル)

[0019] [化4]



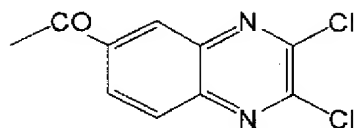
スルファトエチルスルホン :

$$-\text{SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OSO}_3\text{H} \text{ (}\beta\text{-スルファトエチルスルホニル)}$$

$$-\text{SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl} \text{ (}\beta\text{-クロルエチルスルホニル)}$$

ジハロゲノキノキサリン : (2, 3-ジクロルキノキサリン-6-カルボニル)

[0020] [化5]



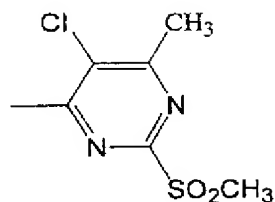
スルファトエチルスルホンアミド :

$$-\text{SO}_2\text{NHC}_2\text{H}_4\text{OSO}_3\text{H} \text{ (}\beta\text{-スルファトエチルアミノスルホニル)}$$

モノまたはジハロゲノピリミジン :

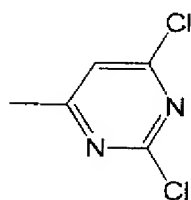
(2-メチルスルホニル-4-メチル-5-クロルピリミジニル)

[0021] [化6]



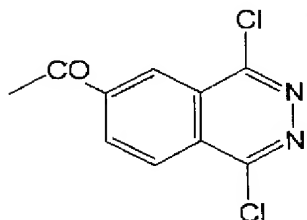
(2, 4-ジクロルピリミジニル)

[0022] [化7]



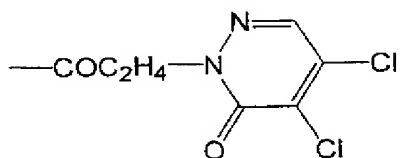
ジハロフタラジン: (1, 4-ジクロルフタラジン-6-カルボニル)

[0023] [化8]



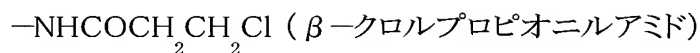
ジハロゲノピリダジノン: (4, 5-ジクロル-2, 3-ジヒドロ-3-ピリダジノン-2-プロピオニル)

[0024] [化9]

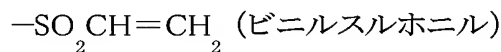


アクリルアミド:

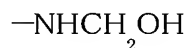
-NHCOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OSO<sub>3</sub>H (β-スルファートプロピオニルアミド)



ビニルスルホン:

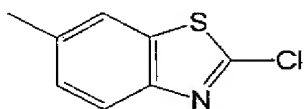


メチロールアミド:



ハロゲノベンゾチアゾール: (クロルベンゾチアゾリル)

[0025] [化10]



スルホン酸クロライド、カルボン酸クロライドなどの反応基を有しフタロシアニン骨格を有する化合物もまた、水酸基またはアミノ基と反応するような反応基を有する化合物として挙げることができる。

[0026] このような反応基を有する反応染料を記載した文献としては、たとえば、特公昭34-5436号、特公昭35-12780号、特公昭38-5033号、特公昭39-17676号、特公昭40-7782号、特公昭47-1027号などの公報を挙げることができる。

さらに市販品として入手できる反応染料としては、以下のものが挙げられる。日本化薬製 KAYACELON REACT TURQUOISE CN-2G、KAYACION TURQUOISE E-NA、KAYACION TURQUOISE P-3GF、クラリアントジャパン製 DRIMARENE BRILLIANT GREEN K-5BL CDG、DRIMARENE TURQUOISE K-2B CDG、DRIMARENE TURQUOISE CL-B GRAN、ダイスタージャパン製 Remazol Brilliant Green 6B 175%、Remazol Turquoise Blue G 133、住友化学製 Sumifix Supra Turquoise Blue BGF(N)、Sumifix Turquoise G(N) conc. しかしながら本発明においてはこれらの使用に限定されるものではない。

[0027] 多糖類粒状ポリマーとフタロシアニン反応染料との反応は、反応染料で繊維材料を染色する公知方法に準じて行うことができる。その方法としては、浸染法や捺染法を用いることができる。浸染法とは、反応染料の溶液(染液)に被染物を浸し次に弱ア

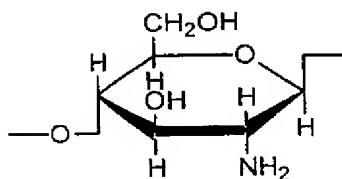
ルカリ性の溶液に浸して反応を完結させて染色する方法である。染液は水が主な溶媒として用いられる場合が多いが、有機溶媒単独または水-有機溶媒混合系でもよい。また被染物を染液にパッドして乾燥、アルカリ処理、加熱処理して反応を完結させる、またはアルカリを含んだ染液にパッド、乾燥、加熱処理して反応を完結させるパッド染色法も浸染法の一つとして挙げられる。さらに捺染法とは、浸染法では媒体が溶媒であるのに対し、捺染糊(粘度の大きいコロイド液)を使用して染色を行う方法である。反応染料を用いる場合の捺染糊としては、重曹、尿素などを含むアルギン酸ナトリウム水溶液が使用される場合が多いが、これらは被染物や反応染料の種類によりその処方異なるためこの組成に限定されるものではない。

本発明のフタロシアニン骨格が結合した多糖類粒状ポリマーにおいて、好ましくはフタロシアニン骨格と多糖類粒状ポリマーとが共有結合を介して結合している。多糖類粒状ポリマーにフタロシアニン骨格が共有結合で結合しているため、フタロシアニンが洗浄などによりポリマーから逸失することはない。そのような共有結合として、たとえば多糖類粒状ポリマーの水酸基および／またはアミノ基を利用した共有結合が挙げられる。より好ましくは、フタロシアニン骨格と多糖類粒状ポリマーとが、多糖類粒状ポリマーの水酸基および／またはアミノ基と、それらの基に対する反応活性基を有するフタロシアニン反応染料の反応活性基との反応を利用して形成された共有結合を介して結合している多糖類粒状ポリマーである。該フタロシアニン反応染料の反応活性基については、上述のとおりである。

[0028] フタロシアニン骨格の結合量は、多糖類粒状ポリマー1gあたり5  $\mu$  モル〜1ミリモルであればよく、好ましくは多糖類粒状ポリマー1gあたり10〜500  $\mu$  モル、さらに好ましくは、多糖類粒状ポリマー1gあたり20〜200  $\mu$  モルである。この量が少ないと多環系有機物質に対する吸着量が少なくその効果を発揮することができない。また結合量が多いほどその多環系有機物質に対する吸着量は増加させることができると思われるが、実際に結合できる量は限られる。まず、粒状キトサンポリマーに結合できるフタロシアニンの理論上の最大結合量は、以下により推算できる。キトサンの1ユニットの組成式は $C_6H_{11}NO_4$ 、分子量は161である。そのアミノ基および第1級OH基にフタロシアニンがそれぞれ結合し、すなわちキトサンの1ユニットに対してフタロシアニンが2

モル結合する場合がその最大結合量である。したがって、粒状キトサンポリマー1gに対してフタロシアニンは12.4ミリモル結合することができる。しかしながら実際の粒状キトサンポリマーは、架橋剤で架橋されており単純に1ユニットの分子量から算出したモル量が含まれているわけではなく、さらに粒状ポリマー内部にあり表面に露出していないキトサンが存在するし、さらに表面にあるキトサンのすべてのアミノ基および第1級OH基に対しても、フタロシアニンは立体障害などにより結合できないこともあるため、その結合量は1ミリモル程度が実質的に最大量となる。

[0029] [化11]



本発明のフタロシアニン骨格が結合した多糖類粒状ポリマーは、多環系有機物質に対する吸着能に優れるとともに、吸着した多環系有機物質の脱着能にも優れている。特に、多環系有機物質の中でも、3環以上のものに効果的である。これは、多孔性の架橋ポリマー内に結合しているフタロシアニンの配置が、従来のフタロシアニンをペンダント状に結合しているポリマー（特開平03-72501号公報）とは異なっており、たとえばフタロシアニンの立体的位置関係が、多環系化合物の $\pi$ 電子との相互作用を増強する配置様式になっていることによるかも知れない。

したがって、本発明のフタロシアニン骨格が結合した多糖類粒状ポリマーは、好適に多環系有機物質の濃縮、精製または分離のために使用することができる。具体的には、このフタロシアニン骨格が結合した多糖類粒状ポリマーへ多環系有機物質を吸着した後、吸着した多環系有機物質を脱着することにより、多環系有機物質を好適に濃縮もしくは分離することができる。たとえば、多環系有機物質を含む気体中または液体中で、このフタロシアニン骨格が結合した多糖類粒状ポリマーへ多環系有機物質を吸着した後、吸着した多環系有機物質を溶媒で溶出して脱着することにより、多環系有機物質を効率よく吸着するとともに、短い溶出時間で、多量の溶媒を用

いることなく濃縮もしくは分離を行うことが可能である。

[0030] 具体的には、多環系有機物質を、フタロシアニン骨格が結合した多糖類粒状ポリマーに吸着させるには、多環系有機物質を含有する溶液、特に水溶液にフタロシアニン骨格が結合した多糖類粒状ポリマーを加えた後、通常0-100℃、好ましくは15-30℃で攪拌、振とうなどを行うことにより行われる。またフタロシアニン骨格が結合した多糖類粒状ポリマーをカラムに充填しておき、各環系有機物質を含む溶液を通すことにより行うこともできる。

[0031] さらにフタロシアニン骨格が結合した多糖類粒状ポリマーを吸着した多環系有機物質を脱着させるには、溶剤、たとえばメタノール、メタノール塩酸溶液、メタノールアンモニア水溶液などの中性、弱アルカリ性または弱酸性のものをを用い、溶剤の沸点以下の温度で攪拌、振とうすることにより行うことができる。

以上より、本発明のフタロシアニン骨格が結合した多糖類粒状ポリマーに、多環系有機物質(好ましくは2個以上の環を有する芳香族化合物または複素環化合物より選ばれる1種または2種以上の化合物)を吸着させた後、特に多環系有機物質を含む気体中または液体中で該多環系有機物質を吸着させた後、吸着した多環系有機物質を脱着すること、好ましくは溶媒で溶出して脱着することを特徴とする多環系有機物質の濃縮または分離の方法もまた本発明に含まれる。

本発明のフタロシアニン骨格が結合した多糖類粒状ポリマーを用いて好適に濃縮もしくは分離することができる多環系有機物質としては、たとえば、2個以上の環を有する芳香族化合物または複素環化合物であり、具体的に下記の化合物が例として挙げられる。ダイオキシン類、ポリ塩化ビフェニル類、ポリ臭化ビフェニル類、多環芳香族炭化水素類(PAHs、ベンゾ(a)ピレンを含む)、Trp-P-1(3-アミノ-1,4-ジメチル-5H-ピリド[4,3-b]インドール)、Trp-P-2(3-アミノ-1-メチル-5H-ピリド[4,3-b]インドール)、Glu-P-1(2-アミノ-6-メチル-ジピリド[1,2-a:3',2'-d]イミダゾール)、Glu-P-2(2-アミノ-ジピリド[1,2-a:3',2'-d]イミダゾール)、アミノ- $\alpha$ -カルボリン(2-アミノ-9H-ピリド[2,3-b]インドール)、アミノメチル- $\alpha$ -カルボリン(2-アミノ-3-メチル-9H-ピリド[2,3-b]インドール)、IQ(2-アミノ-3-メチルイミダゾ[4,5-f]キノリン)、2-AAF(2-アセチルアミノフルオレン)、エチジウ



ムプロマイド、MeIQX(2-アミノ-3, 8-ジメチルイミダゾ[4, 5-f]キノキサリン)、9-アミノアクリジン、キナクリン、8-メトキシソラレン、クロルプロマジン、Norharman( $\beta$ -カルボリン)などが挙げられるが、特にこれらに限定されるものではない。なお、これらの多環系有機物質のいくつかは、ヒト、動物にとり変異原性となる物質または発ガン物質であることは、多数の研究の積み重ねで明らかにされてきたことである。ここに「変異原性物質」とは、自然突然変異よりも高頻度で変異を誘発する性質を有する物質をいう。

[0032] 上記の多環系有機物質を含む液体または気体としては、雨水、河川水、湖沼水、上水、下水、工場廃水、海水のような環境水；尿、血液などの体液またはそれらからの分離液や抽出液；植物または動物の組織からの抽出液；焼却炉排気ガス、各種製造設備排気ガス、幹線道路上空捕集大気のような環境大気、あるいは室内大気またはそれらを通気させて得られる吸収液；農産物、水産物、畜産物、加工品などの食品類や嗜好品、またはそれらを溶媒などで抽出した抽出液などから選ばれる1種または2種以上が挙げられるが、特にこれらに限定されるものではない。

[0033] なお、本発明のフタロシアニン骨格が結合した多糖類粒状ポリマーで、そのフタロシアニン骨格が金属原子を有しない場合には、重金属またはそのイオン、たとえば銅、鉄、ニッケル、コバルト、亜鉛、アルミニウム、バナジウム、マンガン、モリブデンなどの捕捉にも効果がある。

#### <用途>

上述したように、本発明のフタロシアニン骨格が結合した多糖類粒状ポリマーは、多孔質であるため表面積が大きくなり、その結果、吸着容量が増大している。さらに架橋構造により、粒状ポリマーの強度が高められ、しかも都合よく配置されるフタロシアニン骨格による $\pi$ 電子相互作用のために特に多環系有機物質の捕捉能が増強されている。このように、本発明のフタロシアニン骨格が結合した多糖類粒状ポリマーは、微量に混在する物質、重金属などの吸着性能に優れる。

[0034] 本発明のフタロシアニン骨格が結合した多糖類粒状ポリマー、これを使用する吸着剤もしくは分離剤または分離用器材、化合物分離用具、可逆的な吸着・脱着の方法は、医薬品・飲食物の研究開発または品質管理、環境保全の分野において極めて

有用である。本発明のフタロシアニン骨格が結合した粒状ポリマーは、多糖類をポリマー基本骨格とすることから、通常、水性の媒体で利用できるため、生物系試料への適用に好適である。すなわち環境、食品、嗜好品、生体サンプルなどの中に微量に存在する多環系有機物質、たとえば変異原性物質の選択的な吸着、脱着濃縮、分離に特に有用である。とりわけ各種の変異原性物質の定性、定量などの微量分析あるいはその除去に広く利用することができる。たとえば河川水中の変異原性分質の定量分析、ビーフエキストラクトからの変異原性物質の除去、尿中の変異原性物質の定量、農産物、水産物、畜産物、加工品といった食品類中の変異原性物質の定量に有用である。また、たばこの煙中に含まれる変異原性物質の除去のための用具、すなわち喫煙フィルター、さらには空気清浄用フィルターなどとして環境衛生分野の公害性または汚染物質の除去器材にも利用できる。

[0035] 本発明の吸着体として使用した化合物分離用具について以下、説明する。これは本発明の一態様であり、本発明はこれに限定されるものではない。

本発明のフタロシアニン骨格が結合した多糖類粒状ポリマーを用いて化合物分離用具を形成する際には、フタロシアニン骨格が結合した多糖類粒状ポリマーをそのまま化合物分離用具の材料として用いてもよいし、これを適当なバインダーに保持させて吸着成型体として用いてもよい。ここで、バインダーとは、個々のフタロシアニン骨格が結合した多糖類粒状ポリマーをつなぎ合わせて、より大きな一定の形を保持させるために加えられる補助材料をいい、化学的に不活性なものが好ましい。バインダーとしては、フィルター状またはディスク状に成型する際に一般的に用いられる、ポリエチレン製またはポリ(テトラフルオロエチレン)製繊維などが挙げられるが、特にこれらに限定されるものではない。

また、吸着成型体とは、個々のフタロシアニン骨格が結合した多糖類粒状ポリマーをバインダーに保持させることで、より大きな一定の形を与えられた、個々のフタロシアニン骨格が結合した多糖類粒状ポリマーからなる集合体をいう。上記のバインダーの例でいえば、できあがったフィルターやディスクなどが吸着成型体に相当するが、吸着成型体の外形はこれらに限定されるものではない。

[0036] 本発明の化合物分離用具は、上述したフタロシアニン骨格が結合した多糖類粒状

ポリマーまたはその吸着成型体の1種以上を、バインダーなしでまたはバインダーとともに支持体に塗布、散布、充填、設置、挿入、または密閉して形成することができる。なお、「バインダーとともに」とは、支持体の中または表面に直接、吸着成型体を作り上げることを意味する。以下に各々の作成操作を例示するが、これによって各操作が限定されるものではない。「塗布」とは主に、刷毛のようなもので塗り込めたり、懸濁液に浸した後に引き上げたりする操作をいい、「散布」とは主に、気体、液体または固体に分散させたり、それを吹き付けたりする操作をいう。「充填」とは主に、中空の容器や管にできるだけ隙間なく詰めていく操作、「設置」とは主に、置いたり、留めたり、挟んだり、圧着したり、電着したり、化学結合したりする操作、「挿入」とは主に、差し込んだり、埋め込んだりする操作、「密閉」とは主に、封じ込めたり、閉じ込めたり、覆ったりする操作を意味する。

[0037] このようにして形成される化合物分離用具は、その使用形態に特に限定はないが、たとえば、固相抽出、クロマトグラフィー、または分析などを行う場合に事前に濃縮、夾雑物の除去などを行うための前処理なども含め、化合物の濃縮、精製または分離、たとえば多環系有機物質、とりわけ2個以上の環を有する芳香族化合物または複素環化合物より選ばれる1種または2種以上の化合物の濃縮、精製または分離に用いることができる。これらの用途に適用される化合物分離用具の具体的な形態としては、たとえば固相抽出用またはクロマトグラフィー用のカラム、カートリッジ、ディスク、フィルター、プレート、およびキャピラリーなどを挙げることができる。たとえば、ガスクロマトグラフィー用のカラムやキャピラリー、薄層クロマトグラフィー用のプレートなどを形成することができる。また、支持体の形態を変えて、必要に応じてバインダーを併用することにより、たとえば、固相抽出用のウェルプレートなどを形成することもできる。

[0038] 化合物分離用具の具体例として、上下一組のフィルターを有するポリエチレン製などの注射筒型容器(リザーバーと称する)に本発明のフタロシアニン骨格が結合した多糖類粒状ポリマーを充填したものが挙げられる。この樹脂製のリザーバーは、有機溶媒に不溶性で、吸着体が試料の濃縮作業中に樹脂製のリザーバーから流れ出たりしなければよく、その材質および形状は特に制限されない。そのようなものとしてたとえば、ポリプロピレン、ポリエチレンなどの容積1〜20mL、好ましくは3〜6mLのリ

ザーバーに樹脂性のフィルターがセットされたものを用いることができる。フタロシアニン骨格が結合した多糖類粒状ポリマーのリザーバーへの充填量は通常、リザーバーの容積6mLに対して50〜600mg、好ましくは、200〜500mgである。

[0039] また、本発明のフタロシアニン骨格が結合した多糖類粒状ポリマーを適当な支持体に充填することにより、液体クロマトグラフィー用カラムを作製することができる。この場合、支持体は有機溶媒に不溶性であり、試料濃縮作業中にフタロシアニン骨格が結合した多糖類粒状ポリマーが漏れ出たりしないものであればよく、その材質および形状は特に限定されない。このような支持体として、具体的には、材質がステンレス、ポリエーテルエーテルケトンなどで、内径1〜20mm、長さ5〜500mmの円筒状空カラムであって、フィルターと配管接続部を備えたエンドフィッティングが、カラム両端に接続できるものなどが挙げられ、一般に用いられているものを使用することができる。フタロシアニン骨格が結合した多糖類粒状ポリマーのカラムへの充填は、通常の方法に従い、空カラムの両端に隙間ができないようにフタロシアニン骨格が結合した多糖類粒状ポリマーの量と充填条件を調節して行う。このように多糖類ポリマーをカラム充填剤として使用する場合、多糖類ポリマーは不定形よりも粒状の形態が好適であり、特に粒子径が小さく揃っているものが望ましい。

[0040]

#### 〔実施例〕

次に本発明を実施例によってさらに詳しく説明するが、本発明はその要旨を越えない限りこれらに限定されるものではない。

#### ＜比表面積の測定＞

BET法により、マイクロメリテックス社のASAP2010Cを用いて、比表面積を測定した。

#### ＜金属含有量の測定＞

試料を硫酸＋硝酸により加熱分解した後にICP-AESを用いて、金属の含有量を定量した。

#### 実施例 1

[0041] 銅フタロシアニン骨格が結合した多糖類粒状ポリマーAの製造

### <反応工程>

1L容量セパラブルフラスコにイオン交換水500mLを入れ、水温が40℃になるようにオイルバスに入れて加温した。そこに無水硫酸ナトリウム25gを加えて溶解させた後、DRIMARENE TURQUISE K-2B CDG (クラリアントジャパン社製の反応性銅フタロシアニン染料) 5gを加えて40℃にて15分間攪拌した。

この溶液に、キトパールBCW3003 (富士紡績社製) を73.6g (湿体として) を加え、40℃にて20分間攪拌した。さらにそのスラリー液に、無水炭酸ナトリウム10gを加えた。このスラリー液を40℃にて15分間保持した後、80℃まで1分間に1℃の速度で上昇させ、さらに80℃を30分間保持した後、室温まで放冷した。

### <洗浄工程>

室温まで冷却した上記のスラリー液を吸引ろ過して濃青色の粒状物を得た。この濃青色の粒状物をイオン交換水500mLに入れて5分間攪拌した後、吸引ろ過した。この操作を合計5回繰り返した。次にこの濃青色の粒状物をジメチルスルホキシド100mLに入れて5分間攪拌した後、吸引ろ過した。この操作を合計5回繰り返した。

次いでこの濃青色の粒状物をメタノール200mLに入れて5分間攪拌した後、吸引ろ過した。この操作を合計5回繰り返した。次にこの濃青色の粒状物をメタノール+30重量%アンモニア水の混合溶液 (メタノール50容量%対アンモニア水1容量%) 200mLに入れて5分間攪拌した後、吸引ろ過した。さらにこの濃青色の粒状物をメタノール200mLに入れて5分間攪拌した後、吸引ろ過した。ろ過後のメタノールに着色は見られなかった。最後にこの濃青色の粒状物をジメチルエーテル200mLに入れて攪拌した後、吸引ろ過した。

### <乾燥工程>

洗浄工程を終えた濃青色の粒状物を70℃にて10時間減圧下にして乾燥させ、鮮青色の粒状物を13.1g得た。

この粒状物は銅フタロシアニンを粒状物1gあたり82  $\mu$  モル含有しており、BET表面積は、40m<sup>2</sup>/gであった。

## 実施例 2

[0042] 銅フタロシアニン骨格が結合した多糖類粒状ポリマーBの製造

#### <反応工程>

キトパールBCW3503(富士紡績社製)76.4g(湿体として)を、キトパールBCW3003(富士紡績社製)のかわりに使用した以外は、実施例1と同様な方法でDRIMARENE TURQUISE K-2B CDG(クラリアントジャパン社製の反応性銅フタロシアニン染料)と反応させた。

#### <洗浄工程>

洗浄工程は実施例1と同様に行った。この場合においても、最後のメタノール洗浄液に着色は見られなかった。

#### <乾燥工程>

洗浄工程を終えた濃青色の粒状物を70℃にて10時間減圧下にして乾燥させ、鮮青色の粒状物を14.5g得た。

この粒状物は銅フタロシアニンを粒状物1gあたり55 $\mu$ モル含有しており、BET表面積は、112m<sup>2</sup>/gであった。

### 実施例 3

[0043] ニッケルフタロシアニン骨格が結合した多糖類粒状ポリマーCの製造

#### <反応工程>

DRIMARENE BRILLIANT GREEN K-5BL CDG(クラリアントジャパン社製の反応性ニッケルフタロシアニン染料)をDRIMARENE TURQUISE K-2B CDG(クラリアントジャパン社製の反応性銅フタロシアニン染料)のかわりに使用した以外は、実施例1と同様な方法でキトパールBCW3003(富士紡績社製)83.4g(湿体として)と反応させた。

#### <洗浄工程>

室温まで冷却した上記のスラリー液を吸引ろ過して濃緑色の粒状物を得た。その後の洗浄は実施例1の洗浄工程と同様に行った。この場合においても、最後のメタノール洗浄液に着色は見られなかった。

#### <乾燥工程>

洗浄工程を終えた濃緑色の粒状物を70℃にて10時間減圧下にして乾燥させ、濃緑色の粒状物を12.4g得た。

この粒状物はニッケルフタロシアニンを粒状物1gあたり70  $\mu$  モル含有しており、BET 表面積は、10m<sup>2</sup>/gであった。

#### 実施例 4

[0044] ニッケルフタロシアニン骨格が結合した多糖類粒状ポリマーDの製造

##### <反応工程>

DRIMARENE BRILLIANT GREEN K-5BL CDG (クラリアントジャパン社製の反応性ニッケルフタロシアニン染料)をDRIMARENE TURQUISE K-2B CDG (クラリアントジャパン社製の反応性銅フタロシアニン染料)のかわりに使用した以外は、実施例1と同様な方法でキトパールBCW3503 (富士紡績社製) 82. 1g (湿体として)と反応させた。

##### <洗浄工程>

室温まで冷却した上記のスラリー液を吸引ろ過して濃緑色の粒状物を得た。その後の洗浄工程は実施例1と同様に行った。この場合においても、最後のメタノール洗浄液に着色は見られなかった。

##### <乾燥工程>

洗浄工程を終えた濃緑色の粒状物を70℃にて10時間減圧下にして乾燥させ、淡緑色の粒状物を17. 4g得た。

この粒状物はニッケルフタロシアニンを粒状物1gあたり70  $\mu$  モル含有しており、BET 表面積は、122m<sup>2</sup>/gであった。

##### (参考比較例)

銅フタロシアニントリスルホン酸をキチンに結合させたブルーキチンは、商品名「ブルーキチンパウダー」(フナコシ社製)として入手できる。このブルーキチンパウダーはフレーク状の形状であり、そのBET表面積を同様の装置を用いて測定したところ、わずか0. 3m<sup>2</sup>/gであった。また液体クロマトグラフィー用のカラムに充填した場合、フレーク状の形状のため最密充填できなかった。このためカラムの理論段数が小さくなったり、通液抵抗が大きくなったりして、操作性の極めて悪いカラムとなった。さらに、このブルーキチンパウダーはメタノールに含浸させるとメタノールが青く着色する現象が見られた。このことから銅フタロシアニンがキチンから脱離していることが推測される。

。すなわち、たとえば変異原性物質の吸着カラムとして用いた場合において、せっかく選択的に吸着させた当該物質がカラムから流出してしまうことを意味する。

## 実施例 5

### [0045] 容量比(キャパシティーファクター)K'の測定

液体クロマトグラフィーにおいて、充填剤への保持の大きさを表す指標として、容量比(キャパシティーファクター)K'が知られている。このK'は、カラムサイズ、流速などに無関係な値である。

$$K' = (Tr - To) / To$$

K':キャパシティーファクター(容量比)

Tr: 目的成分の保持時間

To: 充填剤に全く保持されない成分の溶出時間

実施例1〜4にて製造した金属フタロシアニン骨格が結合したキトパールA〜Dについて、K'を測定した。

実施例1〜4にて製造した金属フタロシアニン骨格が結合したキトパールA〜Dをスラリー法によりPeek(ポリエーテルエーテルケトン)カラム(内径4.6mm、長さ10mm)に充填した。被検物質として、ベンゼン(50ppm)、アントラセン(0.5ppm)、およびトリフェニレン(0.5ppm)を、アセトニトリル-水混合液(アセトニトリル/水=7/3(容量比))に溶解して、前記括弧内の濃度に調整した液について、以下の条件でHPLC分析を行った。なお、それぞれの濃度は重量で表したppmである。

HPLC分析条件:

カラム; Peek(ポリエーテルエーテルケトン)カラム(内径4.6mm、長さ10mm)1本、サンプルループ; 5 $\mu$ L、移動相; アセトニトリル/水=7/3(容量比)、流速; 0.3 mL/min、カラムオープン温度; 40 $^{\circ}$ C、検出波長; 254nm。なお、本来、上記K'式のToとして充填剤に全く保持されない成分を選択すべきであるが今回はベンゼンを指標とした。

[0046] HPLCにて得られたリテンションタイムより、それぞれの化合物についてK'を計算した。その結果を表1に示した。

また、比較例として、フタロシアニン骨格を結合していないキトパールBCW3003、



キトパールBCW3503を用い、これを上記と同様のPeekカラムに充填し、上記と同様にHPLC分析を行った。得られたリテンションタイムより、それぞれの化合物についてK'を計算した。その結果を併せて表1に示した。

[0047] [表1]

表1 K' (容量比)の測定

HPLC 被検物質	キトパールのみ		実施例			
	キトパール BCW3003	キトパール BCW3503	A	B	C	D
ベンゼン	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
アントラセン	0.03	0.07	0.22	0.17	0.30	0.20
トリフェニレン	0.06	0.09	1.59	1.40	2.61	1.37

表1より、金属フタロシアニン骨格が結合したキトパールA～Dは、フタロシアニン骨格を結合していないキトパールに比してアントラセンおよびトリフェニレンのK'が大きいたことがわかる。このように、本発明のフタロシアニン骨格結合多孔質材料は、固相抽出に用いた場合には環境中に含まれる上記のような多環系有機物質をより迅速に脱着することができ、またHPLCなどのクロマトグラフィーに用いた場合には、より迅速に分析を行うことができる。

## 請求の範囲

- [1] 多孔質の多糖類粒状ポリマーにフタロシアニン骨格が結合した多糖類粒状ポリマー。  
。
- [2] 多糖類粒状ポリマーの粒子径が $1\ \mu\text{m}$ 〜 $2\text{mm}$ であることを特徴とする請求項1に記載のフタロシアニン骨格が結合した多糖類粒状ポリマー。
- [3] 多糖類粒状ポリマーが架橋されていることを特徴とする請求項1または2に記載のフタロシアニン骨格が結合した多糖類粒状ポリマー。
- [4] 多糖類粒状ポリマーが、粒状多孔質キトサンまたは粒状多孔質キチンであることを特徴とする請求項1〜3に記載のフタロシアニン骨格が結合した多糖類粒状ポリマー。
- [5] 多糖類粒状ポリマーのBET表面積が $10\text{m}^2/\text{g}$ 以上であることを特徴とする請求項1〜4のいずれかに記載のフタロシアニン骨格が結合した多糖類粒状ポリマー。
- [6] フタロシアニン骨格の結合した量が、多糖類粒状ポリマー $1\text{g}$ あたり $5\ \mu\text{mol}$ 〜 $1\text{mmol}$ であることを特徴とする請求項1〜5のいずれかに記載のフタロシアニン骨格が結合した多糖類粒状ポリマー。
- [7] フタロシアニン骨格と多糖類粒状ポリマーとが共有結合を介して結合していることを特徴とする請求項1〜6のいずれかに記載のフタロシアニン骨格が結合した多糖類粒状ポリマー。
- [8] フタロシアニン骨格と多糖類粒状ポリマーとが、多糖類粒状ポリマーの水酸基および／またはアミノ基を利用した共有結合を介して結合していることを特徴とする請求項7に記載のフタロシアニン骨格が結合した多糖類粒状ポリマー。
- [9] フタロシアニン骨格と多糖類粒状ポリマーとが、多糖類粒状ポリマーの水酸基および／またはアミノ基と、それらの基に対する反応活性基を有するフタロシアニン反応染料の該反応活性基との反応を利用した共有結合を介して結合していることを特徴とする請求項8に記載のフタロシアニン骨格が結合した多糖類粒状ポリマー。
- [10] 前記のフタロシアニン反応染料の反応活性基が、ジハロゲノトリアジン、モノハロゲノトリアジン、トリハロゲノピリミジン、スルファトエチルスルホン、ジハロゲノキノキサリン、ジハロゲノピリダジノン、ジハロフタラジン、スルファトエチルスルホンアミド、モノまたはジハロゲノピリミジン、アクリルアミド、ビニルスルホン、ジハロゲノベンゾチアゾール、メチ

- ロールアミン、酸クロライドから選ばれる少なくともひとつの反応基であることを特徴とする請求項9に記載のフタロシアニン骨格が結合した多糖類粒状ポリマー。
- [11] 前記反応活性基が、2価の基を介してフタロシアニン核と結合しているフタロシアニン反応染料であることを特徴とする請求項10に記載のフタロシアニン骨格が結合した多糖類粒状ポリマー。
- [12] 多糖類粒状ポリマーの水酸基および／またはアミノ基とフタロシアニン反応染料の反応活性基とを反応させることを特徴とする請求項1〜11のいずれかに記載のフタロシアニン骨格が結合した多糖類粒状ポリマーの製造方法。
- [13] 前記のフタロシアニン反応染料の反応活性基が、ジハロゲンオトリアジン、モノハロゲンオトリアジン、トリハロゲンオピリミジン、スルファトエチルスルホン、ジハロゲンキノキサリン、ジハロゲンピリダジノン、ジハロフタラジン、スルファトエチルスルホンアミド、モノまたはジハロゲンピリミジン、アクリルアミド、ビニルスルホン、ジハロゲンベンゾチアゾール、メチロールアミン、酸クロライドから選ばれる少なくともひとつの反応基であることを特徴とする請求項12に記載のフタロシアニン骨格が結合した多糖類粒状ポリマーの製造方法。
- [14] 請求項1〜11のいずれかに記載のフタロシアニン骨格が結合した多糖類粒状ポリマーを用いることを特徴とする、多環系有機物質の濃縮、精製または分離するためのフタロシアニン骨格が結合した多糖類粒状ポリマー。
- [15] 請求項1〜11のいずれかに記載のフタロシアニン骨格が結合した多糖類粒状ポリマーを用いて形成されていることを特徴とする化合物分離用具。
- [16] 前記化合物分離用具が、カラム、カートリッジ、ディスク、フィルター、プレートまたはキャピラリーである請求項15に記載の化合物分離用具。
- [17] 多環系有機物質の濃縮、精製または分離に用いることを特徴とする請求項15または16に記載の化合物分離用具。
- [18] 前記多環系有機物質が、2個以上の環を有する芳香族化合物または複素環化合物より選ばれる1種または2種以上の化合物であることを特徴とする請求項17に記載の化合物分離用具。
- [19] 請求項1〜11のいずれかに記載のフタロシアニン骨格が結合した多糖類粒状ポリマ

一へ多環系有機物質を吸着させた後、吸着した多環系有機物質を脱着することを特徴とする多環系有機物質の濃縮方法。

- [20] 多環系有機物質を含む気体中または液体中で、請求項1〜11のいずれかに記載のフタロシアニン骨格が結合した多糖類粒状ポリマーへ該多環系有機物質を吸着させた後、吸着した多環系有機物質を溶媒で溶出して脱着することを特徴とする請求項19に記載の多環系有機物質の濃縮方法。
- [21] 前記多環系有機物質が、2個以上の環を有する芳香族化合物または複素環化合物より選ばれる1種または2種以上の化合物であることを特徴とする請求項19または20に記載の多環系有機物質の濃縮方法。
- [22] 請求項1〜11のいずれかに記載のフタロシアニン骨格が結合した多糖類粒状ポリマーへ多環系有機物質を吸着させた後、吸着した多環系有機物質を脱着することを特徴とする多環系有機物質の分離方法。
- [23] 多環系有機物質を含む気体中または液体中で、請求項1〜11のいずれかに記載のフタロシアニン骨格が結合した多糖類粒状ポリマーへ該多環系有機物質を吸着させた後、吸着した多環系有機物質を溶媒で溶出して脱着することを特徴とする請求項22に記載の多環系有機物質の分離方法。
- [24] 前記多環系有機物質が、2個以上の環を有する芳香族化合物または複素環化合物より選ばれる1種または2種以上の化合物であることを特徴とする請求項22または23に記載の多環系有機物質の分離方法。

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/019230

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> G01N30/48, G01N30/88

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> G01N30/48, G01N30/88

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2005	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 3-72501 A (Takeda Chemical Industries, Ltd.), 27 March, 1991 (27.03.91), (Family: none)	1-24
X	JP 5-15576 A (Takeda Chemical Industries, Ltd.), 26 January, 1993 (26.01.93), (Family: none)	1-24
X	JP 5-17478 A (Takeda Chemical Industries, Ltd.), 26 January, 1993 (26.01.93), (Family: none)	1-24

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance  
 "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date  
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)  
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means  
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention  
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone  
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art  
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
19 May, 2005 (19.05.05)

Date of mailing of the international search report  
07 June, 2005 (07.06.05)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2004/019230

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2000-19293 A (NISSUI PHARMACEUTICAL CO., LTD.), 21 January, 2000 (21.01.00), & EP 1081717 A & WO 99/056287 A	1-24

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. <sup>7</sup> G 0 1 N 3 0 / 4 8, G 0 1 N 3 0 / 8 8			
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. <sup>7</sup> G 0 1 N 3 0 / 4 8, G 0 1 N 3 0 / 8 8			
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2005年 日本国実用新案登録公報 1996-2005年 日本国登録実用新案公報 1994-2005年			
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)			
C. 関連すると認められる文献			
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号	
X	J P 3-72501 A (武田薬品工業株式会社) 1991. 0 3. 27 (ファミリーなし)	1-24	
X	J P 5-15576 A (武田薬品工業株式会社) 1993. 0 1. 26 (ファミリーなし)	1-24	
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。			
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献			
国際調査を完了した日 19.05.2005		国際調査報告の発送日 07.6.2005	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官 (権限のある職員) 竹中 靖典 電話番号 03-3581-1101 内線 3252	

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 .	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 5-17478 A (武田薬品工業株式会社) 1993. 0 1. 26 (ファミリーなし)	1-24
A	JP 2000-19293 A (日水製薬株式会社) 2000. 01. 21 & EP 1081717 A & WO 99/056287 A	1-24